

## HIGH-PURITY GRAPHITE MEMBER FOR PULLING UP SINGLE CRYSTAL AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP8337493  
Publication date: 1996-12-24  
Inventor(s): ARAHORI TADAHISA  
Applicant(s):: SUMITOMO METAL IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP8337493  
Application Number: JP19950148737 19950615  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C30B15/10  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To easily obtain a high-purity graphite member which is less contaminated by impurities and from which the production of a silicon single crystal having high quality is possible without requiring a special equipment by subjecting the graphite member to be purified to a heat treatment in a specific reduced pressure range and temp. region.

**CONSTITUTION:** The desired graphite member is obtd. by heat treating the graphite member to be purified in the temp. region of 1500 to 2500 deg.C under the reduced pressure of  $10^{-1}$  to  $10^{-6}$  Torr. This graphite member is the high- purity graphite member for pulling up the single crystal having a metal impurity content of  $\geq 1$ ppm. The reason why the metal impurity content is confined to 1ppm lines in that if this content exceeds 1app the purification of the graphite member is insufficient and the silicon single crystal having the required high quality (high purity) is not obtainable with the device for pulling up using the graphite products consisting of such member. The metal impurities, such as Fe, Ni, Cr, Cu and Na, in the graphite member which are considered harmful for semiconductors are evaporated by this treatment and are removed from a purification treating furnace by a vacuum pump, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Ref. #19  
99-3590(2702)  
Hariprasad Sreedharamurthy  
09/757,121

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-337493

(43) 公開日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 15/10			C 3 0 B 15/10	
// C 3 0 B 29/06	5 0 2	7202-4G	29/06	5 0 2 B
H 0 1 L 21/208			H 0 1 L 21/208	P

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-148737

(22) 出願日 平成7年(1995)6月15日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 荒堀 忠久

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 森 道雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 単結晶引上げ用高純度黒鉛部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 (1) 金属不純物 (Fe、Ni、Cr、Cu、Na等) の含有量が1ppm以下である高純度黒鉛部材 (ルツボ、ヒーター等の黒鉛製品)。

(2) 成形、焼成および黒鉛化後の黒鉛部材を $10^{-1} \sim 10^{-6}$  Torrの減圧下で1500~2500℃の温度域で加熱処理する。

【効果】 この部材を用いれば、不純物による汚染が少なく、高品質のシリコン単結晶を製造することが可能である。この高純度の黒鉛部材は、本発明方法により容易に、かつ特別の設備を必要とせずに製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】金属不純物含有量が1ppm以下であることを特徴とする単結晶引上げ用高純度黒鉛部材。

【請求項2】被純化材を $10^{-1} \sim 10^{-6}$ Torrの減圧下で1500～2500℃の温度域で加熱処理することとを特徴とする単結晶引上げ用高純度黒鉛部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シリコン等の半導体物質の単結晶を製造するときに用いられる高純度の単結晶引上げ用黒鉛部材およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、半導体物質、特にシリコン単結晶を作製するに際し、チョコラルスキー法（以下、CZ法と記す）と呼ばれる回転引上げ法が広く用いられている。

【0003】図1はCZ法で使用される一般的な結晶製造装置を模式的に示す図である。同図に示されるように、有底円筒状の黒鉛ルツボ1は所定速度で回転する支持軸2に支持されており、黒鉛ルツボ1の外側にはヒーター3および保温筒9が同心円状に配設されている。黒鉛ルツボ1の内側には、同じく有底円筒状の石英ルツボ4が設置され、石英ルツボ4の内側にはヒーター3で加熱して熔融させたシリコン原料の熔融液5が充填されている。さらに、石英ルツボ4の中心軸上には、支持軸2と同一軸心で、支持軸2と同方向または逆方向に所定の速度で回転するワイヤ等の引き上げ軸6が配設されている。そして、引き上げ軸6の先端に取り付けられた種結晶7を熔融液5の表面に接触させ、引き上げ軸6を引き上げていくことにより、熔融液5が凝固して形成される単結晶8を成長させる。

【0004】近年、LSIの高集積化に伴い、シリコンの高品質化に対する要請が強くなり、これに伴い、黒鉛部材の純度についても一層の高純度化が要求されている。これは、CZ法によりシリコン単結晶を製造する際、引上げ炉中の炭素材料も高温にさらされ、炭素材料中の不純物が蒸発して炉内にとどまり、シリコンの品質（純度）に大きな影響を及ぼすからである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】シリコン引上げ用部材としての黒鉛材は、一般には成形、焼成、黒鉛化、および純化の各工程を経て製造されている。これらの製造工程を経る間に黒鉛材中に混入した不純物は、最後の純化工程で除去されるが、この純化の方法としては、黒鉛化の後に高温ハロゲンガス処理を行うのが一般的であった。

【0006】しかしながら、上記従来の方法により得られる黒鉛材中には5～20ppmの不純物が含まれ、高品質シリコン製造用の黒鉛材としては純度が不十分であ

る。

【0007】この従来の方法は、純化効果に限界があることに加え、純化処理に強酸やハロゲン含有ガスなどの腐食性物質を用いるので特別な反応装置や廃棄物処理装置を必要とし、生産性の低下およびコストアップの要因となっていた。

【0008】黒鉛材の純度を高める方法等については、例えば、減圧下でハロゲンガスを供給しつつ加熱処理する方法、ならびにこの方法により得られた黒鉛材を各部に用いた単結晶引上げ装置が提案されている（特開昭63-79759号公報、特公平6-2637号公報および特公平7-29762号公報）。しかし、ここに開示された方法は、設備および工程が複雑で、前記のコストアップ等の課題が解決されるには至っていない。

【0009】本発明は、従来の高温ハロゲンガス処理では高純度化が不十分であることから、純化効果が優れ、金属不純物含有量が1ppm以下の高純度の黒鉛材を製造することができ、設備的にも簡易で安価な方法を提供することを課題としてなされたものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、下記（1）の高純度黒鉛部材および（2）のその製造方法にある。

【0011】（1）金属不純物含有量が1ppm以下であることを特徴とする単結晶引上げ用高純度黒鉛部材。

【0012】（2）被純化材を $10^{-1} \sim 10^{-6}$ Torrの減圧下で1500～2500℃の温度域で加熱処理することとを特徴とする単結晶引上げ用高純度黒鉛部材の製造方法。

【0013】前記の黒鉛部材とは、図1に示したCZ法で使用される引上げ装置において、ルツボ、ヒーター、保温断熱等に用いられている黒鉛製品をいう。

【0014】また、金属不純物含有量とは、Fe、Ni、Cr、Cu、Na、K、Ca、その他不純物として含まれる全ての金属元素の合計含有量を意味する。

## 【0015】

【作用】本発明（前記（1）の発明）の高純度黒鉛部材は、金属不純物含有量が1ppm以下の黒鉛部材である。

【0016】金属不純物含有量を1ppm以下と規定したのは、1ppmを超える場合は黒鉛材の純化が十分ではなく、このような部材からなる黒鉛製品を用いた引上げ装置では、要求される高品質（高純度）のシリコン単結晶が得られないからである。金属不純物の含有量は少ないほどよい。

【0017】前記（2）の発明は（1）の高純度黒鉛部材の製造方法で、高純化法として減圧下で1500～2500℃の高温で加熱処理（純化処理）をする方法である。

【0018】この処理により、半導体に有害とされてい

る黒鉛部材中のFe、Ni、Cr、Cu、Na等の金属不純物は、蒸発し、真空ポンプ等によって純化处理炉から除去される。

【0019】不純物の蒸発量は純化处理温度と真空度によって決まる。例えば、代表的な金属不純物であるFeの完全揮発温度と真空度の関連を表1に示す。原理的には、真空度が $10^{-6}$ Torrで979℃以上、 $10^{-1}$ Torr

表 1

真空度	760Torr	10Torr	$10^{-3}$ Torr	$10^{-6}$ Torr
Feの完全揮発温度	2926℃	2120℃	1282℃	979℃

【0021】純化处理温度は除去しようとする金属不純物の種類および真空度によって異なるが、真空度を $10^{-1}$ ~ $10^{-6}$ Torrとすれば、1500~2500℃の温度域で適切な時間処理することにより、大型工業製品であっても、上記のいずれの金属不純物についても蒸発除去することが可能で、金属不純物含有量が1ppm以下の高純度品を得ることができる。

【0022】処理温度が1500℃未満の場合は、不純物金属元素の蒸発は進行するが時間がかかり、シリコン引上げ用黒鉛部材のような大型品では長時間処理しても、均質な高純度製品が得難く、生産性も劣る。また、2500℃を超える温度で処理すると、製品の黒鉛化度に変化が生じ、製品特性（強度等）が劣化するので好ましくない。なお、処理時間は、処理対象物の大きさに応じて適宜定めればよく、通常は、1時間~5時間とすればよい。

【0023】純化处理時の真空度は、 $10^{-1}$ Torr未満では（換言すれば、残留気体の圧力が $10^{-1}$ Torrよりも高いと）、大型品を対象とする場合、均質な高純度品が得難く、 $10^{-6}$ Torrを超える真空度（残留気体の圧力が $10^{-6}$ Torrよりも低い状態）を得ようとすると、高価な設備が必要となり、かつ所定の真空度に到達するのに長時間を要するので生産性も低下する。

【0024】上記本発明方法は、実施するに際し特別の設備は必要ではなく、カーボン抵抗発熱、高周波発熱等を利用する、通常用いられている加熱手段（方式）と、ロータリーポンプ、拡散ポンプ等の真空設備を用いればよいので、容易に、かつコストアップを伴わずに実施することができる。

【0025】

【実施例】以下に、本発明に係る実施例および比較例を具体的に説明する。

【0026】【実施例1】シリコン引上げ用の内径18インチの黒鉛ルツボを成形、焼成、黒鉛化の各工程を経て作製した後、本発明方法に基づき純化处理を実施した。純化处理条件は、2500℃×2hr、 $10^{-1}$ Torrとした。

【0027】得られた黒鉛部材（黒鉛ルツボ）の中心部

\*orrで1595℃以上の熱処理によりFeが完全に揮発するが、工業生産される大型製品の処理等の場合、低温では長時間を要するので、高温処理を行うのが現実的である。

【0020】

【表1】

をサンプリングし、中性子放射化分析により純度評価した結果を表2に示す。分析した各金属元素とも0.1ppm未満（表ではTrで表した）で、極めて高純度であった。

【0028】【実施例2】純化处理条件を2000℃×2hr、 $10^{-1}$ Torrとした以外はすべて実施例1と同じプロセスにより黒鉛部材（黒鉛ルツボ）を作製し、同じ方法で純度評価を行った。

【0029】結果を表2に示す。この場合も、実施例1の場合と同様に極めて高純度であった。

【0030】【実施例3】純化处理条件を2000℃×2hr、 $10^{-5}$ Torrとした以外はすべて実施例1と同じプロセスにより黒鉛部材（黒鉛ルツボ）を作製し、同じ方法で純度評価を行った。

【0031】結果を同じく表2に示したが、実施例1および2の場合と同様に極めて高純度であった。

【0032】【実施例4】純化处理条件を1500℃×2hr、 $10^{-6}$ Torrとした以外はすべて実施例1と同じプロセスにより黒鉛部材（黒鉛ルツボ）を作製し、同じ方法で純度評価を行った。

【0033】結果は、表2に示すとおり、他の実施例の場合と同様に極めて高純度であった。

【0034】【比較例1】純化处理条件を1400℃×2hr、 $10^{-1}$ Torrとした以外はすべて実施例1と同じプロセスにより黒鉛部材（黒鉛ルツボ）を作製し、同じ方法で純度評価を行った。

【0035】結果を表2に示したが、処理温度が本発明方法で規定する条件から外れているため純化が不十分で、金属不純物含有量が1ppmを大きく超えていた。

【0036】【比較例2】純化を従来の高温ハロゲンガス処理（塩素ガス雰囲気中、2000℃で3時間加熱）により行った以外はすべて実施例1と同じプロセスで黒鉛部材（黒鉛ルツボ）を作製し、同じ方法で純度評価を行った。

【0037】結果は表2に示したとおりで、金属不純物の含有量が多く、純化は不十分であった。

【0038】

【表2】

表 2

	純化処理 条 件	金属不純物含有量 (単位ppm)						
		Fe	Ni	Cr	Cu	Na	K	Ca
実施例 1	2500℃ 10 <sup>-1</sup> Torr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
実施例 2	2000℃ 10 <sup>-1</sup> Torr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
実施例 3	2000℃ 10 <sup>-5</sup> Torr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
実施例 4	1500℃ 10 <sup>-6</sup> Torr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
比較例 1	1400℃ 10 <sup>-1</sup> Torr	1.2	1.5	0.7	1.7	1.0	0.5	2.5
比較例 2	高温H <sub>2</sub> ガ ス処理	0.9	1.0	0.6	0.3	1.9	1.2	2.0

(注) Tr: 0.1ppm未満

## 【0039】

【発明の効果】本発明に係る黒鉛部材は金属不純物の含有量が極めて少なく、この部材を用いれば、不純物による汚染が少なく、高品質のシリコン単結晶を製造することが可能である。この高純度の黒鉛部材は、本発明方法により容易に、かつ特別の設備を必要とせずに製造することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】CZ法で使用される一般的な結晶製造装置の構成を模式的に示す図である。

## 【符号の説明】

1: 黒鉛ルツボ、2: 支持軸、3: ヒーター、4: 石英ルツボ、5: 熔融液、6: 引き上げ軸、7: 種結晶、8: 単結晶、9: 保温筒

【図1】

